# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-096961

(43) Date of publication of application: 22.04.1991

(51)Int.CI.

G03G 5/06

CO9B 23/00

(21)Application number: 01-234357

-----

(71)Applicant: KONICA CORP

(22)Date of filing:

08.09.1989

(72)Inventor: SUZUKI SHINICHI

HAYATA HIROFUMI

SASAKI OSAMU

**FUJIMAKI YOSHIHIDE** 

# (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

# (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photosensitive body which has the high sensitivity and less residual potential and is less fatigued and deteriorated even in the case of repetitive use by constituting the photosensitive body contg. a carrier generating material and a carrier transfer material of the compd. expressed by specific formula. CONSTITUTION: The photosensitive body is constituted of the compd. expressed by formula. In the formula, Ar1 to Ar4 are an alkyl group, aralkyl group, aryl group which may have a substituent; Ar5 is an arylene group which may have a substituent. R1 is a hydrogen atom, alkyl group, aryl group which may have a substituent and R2 is a hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, alkoxy group; n is 1 or 2 integer. Further specifically, methyl, ethyl, are used as the alkyl groups of Ar1 to Ar4; benzyl, etc., as the aralkyl group; phenyl, etc., as the aryl group; methyl, etc., as the alkyl group of R1; phenyl as the aryl group; phenylene as the arylene group of Ar5, and methyl group, etc., as the aralkyl group of R2.

# LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection].

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

# 第2884353号

(45)発行日 平成11年(1999) 4月19日

(24)登録日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

G 0 3 G 5/06

313

FΙ

G 0 3 G 5/06

313

# 請求項の数1(全17頁)

		ii	
(21)出願番号	<b>特願平1-234357</b>	(73)特許権者	999999999
	- '		コニカ株式会社
(22)出願日	平成1年(1989)9月8日		東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
•		(72)発明者	鈴木 眞一
(65)公開番号	特開平3-96961		東京都日野市さくら町1番地 コニカ株
(43)公開日	平成3年(1991)4月22日		式会社内
審査請求日	平成7年(1995)9月27日	(72)発明者	早田 裕文
			東京都日野市さくら町1番地 コニカ株
前置審査	•		式会社内
		(72)発明者	佐々木 収
			東京都日野市さくら町1番地 コニカ株
			式会社内
		(72)発明者	藤巻 義英
			東京都八王子市石川町2970番地 コニカ
			株式会社内
		審査官	中澤 俊彦
			最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 電子写真感光体

1

# (57)【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式 [I] で示される化合物の少なくとも1つを含有することを特徴とする電子写真感光体。

## 一般式[I]

$$Ar^{1}$$

$$Ar^{5}$$

$$CH = C$$

$$R^{1}$$

$$R^{2}$$

$$R^{2}$$

〔式中Ar¹、Ar²は置換基を有してもよいアリール基、Ar³はそれぞれ置換基を有してもよいアリール基,アラルキル基、Ar⁴は置換基を有してもよいアリール基を表

2

し、Ar<sup>5</sup>は置換基を有してもよいアリーレン基を表す。R<sup>1</sup>は水素原子,アルキル基,置換基を有してもよいアリール基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子,ハロゲン原子,アルキル基,アルコキシ基を表す。nは1又は2の整数を表す。]

# 【発明の詳細な説明】

# 〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真感光体に関し、更に詳しくは、キャリア発生物質とキャリア輸送物質とを含有する感光層 10 を有する電子写真感光体に関する。

# 〔従来技術〕

従来、電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、シリコン等の無機光導電体を主成分として含有する感光層を有するものが広く知られていた。 しかしこれらは熱安定性、耐久性等の特性上必ずしも満

足し得るものではなく、更に製造上取扱い上にも問題が あった。

一方、有機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する感光体は、製造が比較的容易であること、安価であること、取り扱いが容易であること、また一般にセレン感光体に比べて熱安定性が優れていることなど多くの利点を有し、斯かる有機光導電性化合物としては、ポリーNービニルカルバゾールが最もよく知られており、これと2,4,7ートリニトロー9ーフルオレノン等のルイス酸とから形成される電荷移動錯体を主成分とする感光層を有する感光体がすでに実用化されている。

また一方、光導電体のキャリア発生機能とキャリア輸送機能とをそれぞれ別個の物質に分担させる積層タイプ或は単層タイプの機能分離型感光層を有する感光体が知られており、例えば無定形セレン薄層から成るキャリア発生層とポリーNービニルカルバゾールを主成分として含有するキャリア輸送層とから成る感光層を有する感光体がすでに実用化されている。

しかしポリーNービニルカルバゾールは、可撓性に欠け、その被膜は固くて脆く、ひび割れや膜剥離を起しやすく、これを用いた感光体は、耐久性が劣り、可塑剤を添加してこの欠点を改善すると、電子写真プロセス実施に際し残留電位が大きくなり、繰返し使用に伴いその残留電位が蓄積されて次第にかぶりが大きくなり複写画像を毀損する。

また、低分子の有機光導電性化合物は、一般に被膜形成能を有しないため、適当なバインダと併用され、バインダの種類、組成比等を選択することにより被膜の物性或いは感光特性をある程度制御しうる点では好ましいが、バインダに対して高い相溶性を有する有機光導電性化合物の種類は限られている。現実に感光体、特に電子写真感光体の感光層の構成に用い得るバインダの種類は少ない。

例えば、米国特許3,189,447号に記載の2,5ービス (pージエチルアミノフェニル)ー1,3,4ーオキサジアゾールは、電子写真感光体の感光層の材質として常用されるバインダ、例えばポリエステル、ポリカーボネートとの

相溶性が低く、電子写真特性を整えるために必要とする 割合で混合して感光層を形成すると、温度50℃以上でオ キサジアゾールの結晶が析出するようになり、電荷保持 力及び感度等の電子写真特性が低下する欠点を有する。

これに対し米国特許3,820,989号に記載のジアリール アルカン誘導体は、バインダに関する相溶性の問題は少 ないが、光に対する安定性が小さく、これを帯電・露光 が繰返し行われる反復転写式電子写真用の感光体の感光 層に使用すると該感光層の感度が次第に低下するという 欠点を有する。

また米国特許3,274,000号、特公昭47-36428号にはそれぞれ異った型のフェノチアジン誘導体が記載されているがいずれも感光度が低く且つ反復使用時の安定性が小さい欠点があった。

また特開昭58-65440号、同58-198043号に記載されているスチルベン化合物は電荷保持力及び感度等は比較的良好であるが、反復使用時による耐久性において満足できるものではない。

このように電子写真感光体を作成する上で実用的に満足すべき特性を有するキャリア輸送物質は未だ見出されていないのが実状である。

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的は高感度な感光体を提供することにある。

本発明の他の目的は、高感度にして残留電位の低い電 子写真感光体を提供することにある。

本発明の他の目的は、帯電・露光・現像・転写工程が 繰返し行われる反復転写式電子写真用の感光体として用 いた時、繰返し使用による疲労劣化が少なく、安定した 特性を長時間に亘って有する耐久性の優れた電子写真感 光体を提供することにある。

# [問題を解決するための手段]

前記の目的に沿い鋭意研究を重ねた結果、下記一般式 [I]で表される化合物の少なくとも1つを含有する電子写真感光体が優れた有用性を有することを見出した。

$$A r^{1}$$

$$A r^{2}$$

$$N - A r^{5} + C H = C$$

$$R^{1}$$

$$R^{2}$$

式中Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は置換基を有してもよいアリール基、Ar<sup>3</sup>はそれぞれ置換基を有してもよいアリール基,アラルキル基、Ar<sup>4</sup>は置換基を有してもよいアリール基を表し、Ar<sup>5</sup>は置換基を有してもよいアリーレン基を表す。R<sup>1</sup>は水素原子,アルキル基,置換基を有してもよいアリール基を表し、R<sup>2</sup>はハロゲン原子,ハロゲン原子,アル

キル基, アルコキシ基を表す。nは1又は2の整数を表す。

さらに詳しくは、Arl~Ardのアルキル基としては、メ チル, エチル, プロピル, イソプロピル, ブチル, イソ ブチル, tーブチルなど、アラルキル基としてはベンジ ル, フェネチルなど、アリール基としてはフェニル, ナ

フチルなどが挙げられる。

R<sup>1</sup>のアルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tーブチルなど、アリール基としてはフェニル、ナフチルなどが挙げられる。Ar<sup>5</sup>のアリーレン基としてはフェニレン、ナフチレンなどが挙げられる。

R<sup>2</sup>のアルキル基としてはメチル基, エチル基, プロピ

ル基,ブチル基,ハロゲン原子としては弗素原子,塩素原子、臭素原子、沃素原子、アルコキシ基としてはメト

原子, 臭素原子, 沃素原子, アルコキシ基としてはメト キシ基, エトキシ基, プロポキシ基, ブトキシ基などが

挙げられる。

次に一般式 [I] で表される化合物の具体例を例示する。

$$C_2H_5$$
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 

(2)

$$C_2H_5$$
 $C_2H_6$ 
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 

(3)

$$C_2H_5$$
 $C_3H_5$ 
 $C_3H_5$ 
 $C_3H_5$ 
 $C_3H_5$ 

(4)

$$C_2H_5$$
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 

(5)

$$C_2H_5$$
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 

(6)

$$C_2H_5$$
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ \end{array}$$

(8)
$$C_2H_5$$

$$C_2H_5$$

$$C_2H_5$$

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} C_1H_2 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} CH_2 \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} CH_2 \\ \end{array} \\ \end{array}$$

$$CH_3$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

(14)

$$C_2H_6$$

$$C_2H_5$$

(15)

(16)

(17)

$$C_2H_8$$

$$C_2H_6$$

(19)

(20) 
$$C_2H_5$$

$$CH = C$$

$$C_2H_5$$

$$CH_3$$

(21)

$$CH_2$$
 $CH = CH$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 

(22)

(23)

$$\begin{array}{c|c} & CH_2 \\ \hline & CH_2 \\ \hline & CH_2 \\ \hline \end{array}$$

(24)

$$CH_{2}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{3}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$OCH_{3}$$

(25)

$$CH_2$$
 $CH_2$ 
 $CH_3$ 
 $C_2H_5$ 

(26)

(27)

(28).

(29)

$$C_2H_5$$
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 

(30)

$$C_2H_5$$
 $CH = CH$ 

(31)

(32)

(33)

$$C_2H_5$$

(34)

(35)

$$CH_3 - CH = CH - C_2H_5$$

$$C_2H_5$$

CQ  $C_{2}H_{5}$  CH = C  $CH_{3}$ 

(38)  $C_{2}H_{5}$ 

CH = C — CH<sub>3</sub>

OCH<sub>3</sub>

(41)

(42)

(43)

$$C_2H_5$$
 $CH = CH$ 
 $C_2H_5$ 

(44)

(45)

(46)

(47)

(48)

合成例(例示化合物(45)) 下記式

で表されるアルデヒド化合物3.0gと下記式で表される

ホスホネート化合物4.7gをN,Nジメチルホルムアミド (DMF) 50m1に溶解した。これをDMF20m1とカリウムー t - ブトキシド1.8gを撹拌しているところへ滴下した。

その後室温で5時間反応後、トルエンで抽出・水洗した。溶媒を除去し、トルエンーへキサンによるシリカゲルーカラムクロマトにて精製を行い、目的物3.9gを得た。収率72.3%。

FD-マス測定にて目的物の親ピーク

 $(M^+) = 542 (C_{40}H_{34}N_2)$ 

が検出された。

電子写真感光体の構造は種々の形態が知られているが、本発明の電子写真感光体はそれらのいずれの形態をもとり得る。

通常は、第1図〜第6図の形態である。第1図及び第2図では、導電性支持体1上にキャリア発生物質を主成分とするキャリア発生層2と、キャリア輸送物質を主成分として含有するキャリア輸送層3との積層体より成る感光層4を設ける。

第3図及び第4図に示すようにこの感光層4は、導電

性支持体上に設けた中間層5を介して設けてもよい。このように感光層4を二層構成としたときに最も優れた電子写真特性を有する感光体が得られる。又本発明においては、第5図及び第6図に示すように前記キャリア発生物質7をキャリア輸送物質を主成分とする層6中に分散せしめて成る感光層4を導電性支持体1上に直接、或は中間層5を介して設けてもよい。又本発明においては、第4図の後とく最外層として保護層8を設けてもよい。

本発明に係る感光層のキャリア発生層に用いられるキャリア発生物質としては次のようなものが挙げられる。

- (1) モノアゾ色素、ジスアゾ色素、トリスアゾ色素な どのアゾ系色素
- (2) ペリレン酸無水物、ペリレン酸イミドなどのペリレン系色素
- (3) インジゴ、チオインジゴなどのインジゴ系色素
- (4) アンスラキノン、ピレンキノン及びフラバンスロン類などの多環キノン類
- (5) キナクリドン系色素
- (6) ビスベンソイミダソール系色素
- (7) インダスロン系色素
- (8) スクエアリリウム系色素
- (9) シアニン系色素
- (10) アズレニウム系色素
- (11) トリフェニルメタン系色素
- (12) アモルファスシリコン
- (13) 金属フタロシアニン、無金属フタロシアニンなど のフタロシアニン系顔料
- (14) セレン、セレンーテルル、セレンー砒素
- (15) CdS, CdSe
- (16) ピリリウム塩色素、チアピリリウム塩色素などが 挙げられ、単独あるいは2種以上の混合物として用いる こともできる。

本発明における化合物は、それ自体では被覆形成能が ないので種々のバインダを組合せて感光層が形成され

22

る。

ここに用いられるバインダとしては任意のものを用いることができるが、疎水性で誘電率が高く、電気絶縁性フィルム形成性高分子重合体を用いるのが好ましい。このような高分子重合体としては、例えば次のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

(P-1) ポリカーボネート

(P-2) ポリエステル

(P-3) メタクリル樹脂

(P-4) アクリル樹脂

(P-5) ポリ塩化ビニル

(P-6) ポリ塩化ビニリデン

(P-7) ポリスチレン

(P-8) ポリビニルアセテート

(P-9) スチレンーブタジエン共重合体

(P-10) 塩化ビニリデンーアクリロニトリル共重合体

(P-11) 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体

(P-12) 塩化ビニルー酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体

(P-13) シリコーン樹脂

(P-14) シリコーンーアルキッド樹脂

(P-15) フェノールホルムアルデヒド樹脂

(P-16) スチレンーアルキッド樹脂

(P-17) ポリーNービニルカルバゾール

(P-18) ポリビニルブチラール

(P-19) ポリビニルフォルマール

これらのバインダ樹脂は、単独であるいは2種以上の 混合物として用いることができる。

又本発明に係るキャリア発生層及び輸送層を形成するための溶剤としては、N,Nージメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、シクロへキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、1,2ージクロルエタン、1,2ージクロルプロパン、1,1,2ートリクロルエタン、1,1,1ートリクロルエタン、トリクロルエチレン、テトラクロルエタン、ジクロルメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ等が挙げられ、混合して用いることもできる。

本発明の感光体が積層型構造の場合、キャリア発生層中のバインダ:キャリア発生物質:キャリア輸送物質の 重量比は好ましくは0~100:1~500:0~500である。

キャリア発生物質の含有割合がこれより少ないと光感 度が低く、残留電位の増加を招き、またこれより多いと 暗減衰及び受容電位が低下する。

又、キャリア輸送物質はキャリア輸送層中のバインダ 樹脂100重量部(wtと表す)当り20~200wtが好ましく、 特に好ましくは30~150wtである。

以上のようにして形成されるキャリア発生層の膜厚は、好ましくは $0.01\sim10\,\mu\,\mathrm{m}$ 、特に好ましくは $0.1\sim5$ 

μmである。

又、形成されるキャリア輸送層の膜厚は、好ましくは  $5\sim50\,\mu$  m、特に好ましくは  $5\sim30\,\mu$  mである。

一方、本発明の感光体が単層機能分離型構成の場合、 感光層中のバインダ:キャリア発生物質:キャリア輸送 物質の重量比は $0\sim100:1\sim500:1\sim500$ が好ましく、形 成される感光層の膜厚は $5\sim50~\mu$  mが好ましく、特に好 ましくは $5\sim30~\mu$  mである。

本発明の電子写真感光体に用いられる導電性支持体としては、合金を含めた金属板、金属ドラムまたは導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物や合金を含めたアルミニウム、パラジウム、金等の金属薄層を塗布、蒸着あるいはアミネートして、導電性化された紙、プラスチックフィルム等が挙げられる。

中間層、保護層等に用いられるバインダとしては、上記のキャリア発生層及びキャリア輸送層用に挙げたものを用いることができるが、その他にポリアミド樹脂、ナイロン樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンー酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体、エチレンー酸ビニルーメタクリル酸共重合体等のエチレン系樹脂、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体等が有効である。

本発明の感光層にはキャリア発生物質のキャリア発生 機能を改善する目的で有機アミン類を添加することがで きる。有機アミン類のなかでは特に2級アミンを添加す るのが好ましい。

また、上記感光層中には保存性、耐久性、耐環境依存 性を向上させる目的で酸化防止剤や光安定剤等の劣化防 止剤を含有させることができる。そのような目的に用い られる化合物としては例えば、トコフェノール等のクロ マノール誘導体及びそのエーテル化化合物もしくはエス テル化化合物、ポリアリールアルカン化合物、ハイドロ キノン誘導体及びそのモノ及びジエーテル化化合物、ベ ンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チオ エーテル化合物、ホスホン酸エステル、亜燐酸エステ ル、フェニレンジアミン誘導体、フェノール化合物、ヒ ンダードフェノール化合物、直鎖アミン化合物、環状ア ミン化合物、ヒンダードアミン化合物、などが有効であ る。特に有効な化合物の具体例としては、「IRGANOX 10 10」, 「IRGANOX 565」 (チバ・ガイギー社製), 「ス ミライザー BHT」、「スミライザー MDP」(住友化学 工業社製)等のヒンダードフェノール化合物、「サノー ル LS-2626」,「サノール LS-622LD」(三共社製) 等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

本発明においてキャリア発生層には感度の向上、残留 電位ないし反復使用時の疲労低減等を目的として、一種 又は二種以上の電子受容性物質を含有せしめるこどがで きる。

ここに用いることのできる電子受容性物質としては、 例えば、無水琥珀酸、無水マレイン酸、ジブロム無水マ

レイン酸、無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、 テトラブロム無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、 4-二トロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メ リット酸、テトラシアノエチレン、テトラシアミキノジ メタン、oージニトロベンゼン、mージニトロベンゼ ン、1,3,5-トリニトロベンゼン、パラニトロベンゾニ トリル、ピクリンクロライド、キノンクロルイミド、ク ロラニル、ブルマニル、ジクロルジシアノパラベンゾキ ノン、アントラキノン、ジニトロアントラキノン、2,7 ージニトロフルオレノン、2,4,7-トリニトロフルオレ ノン、2,4,5,7ーテトラニトロフルオレノン、9-フル オレニリデンマロノジニトリル、ポリニトロー9ーフル オレニリデンーマロノジニトリル、ピクリン酸、oーニ トロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、3,5-ジニトロ安 息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、5-ニトロサリチル - 酸、3,5-ジニトロサリチル酸、フタル酸、、メリット 酸、その他の電子親和力の大きい化合物を挙げることが できる。

電子受容性物質の添加量は、重量比でキャリア発生物質:電子受容性物質=100:0.01~200、好ましくは100:0.1~100である。

電子受容性物質はキャリア輸送層に添加してもよい。かかる層への電子受容性物質の添加量は重量比でキャリア輸送物質:電子受容性物質=100:0.01~100、好ましくは100:0.1~50である。

また本発明の感光体には、その他、必要により感光層 を保護する目的で紫外線吸収剤等を含有してもよく、ま た感色性補正の染料を含有してもよい。

本発明の電子写真感光体は以上のような構成であって、後述する実施例からも明らかなように、帯電特性、 感度特性、画像形成特性に優れており、特に繰返し使用 したときにも疲労劣化が少なく、耐用性が優れたもので ある。

更に本発明の電子写真感光体は電子写真複写機のほか、レーザ、ブラウン管 (CRT) 、発光ダイオード (LE D) を光源とするプリンタの感光体などの応用分野にも広く用いることができる。

## [実施例]

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、 これにより本発明の実施態様が限定されるものではない。

# 実施例1

ポリエステルフィルム上にアルミニウムを蒸着した導電性支持体上に、塩化ビニルー酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体「エスレック MF-10」 (積水化学社製)

26

より成る厚さ0.05 $\mu$ mの中間層を設け、その上にジプロモアンスアンスロン「モノライトレッド2Y」(C.I.No.5 9300 ICI社製)1gを1,2-ジクロルエタン30mlに加えてボールミルで分散して得られた分散液にポリカーボネート「パンライトL-1250」(帝人化学社製)1.5gを溶解し、十分混合した塗布液を乾燥後の膜厚が $2\mu$ mになるように塗布してキャリア発生層を形成した。

その上に例示化合物(4)の7gとポリカーボネート「Z-200」(三菱ガス化学)10gと劣化防止剤「IRGANOX 1010」をキャリア輸送物質に対し<math>2%加え、1,2-ジクロルエタン80m1に溶解した溶液を乾燥後の膜厚が $20\mu$  mになるように塗布してキャリア輸送層を形成し本発明の感光体を作成した。

以上のようにして得られた感光体を川口電機(株)製EPA-8100を用いて以下の特性評価を行った。帯電圧-6KVで5秒間帯電した後、5秒間暗放置し次いで感光体表面での照度が21uxになるようにハロゲンランプ光を照射し、初期表面電位VA,半減露光量E1/2を求めた。

更に同様の測定を1000回繰返して行った。結果は表1 に示す通りであった。

==		
表		

		初期	1000回後		
	(V) (lux • sec) -V <sub>A</sub> E1/2		(V) -V <sub>A</sub>	(lux • sec) E1/2	
実施例 1	1340	2.1	1320	2.3	

## 実施例2~6

例示化合物(4)の代りに下記表2に示す例示化合物を用いた他は実施例1と同様にして感光体を作成し、測定した。更に同様の測定を3000回繰返して行った。尚、表2の化合物を類型すると以下のようになる。

	Ar1	Ar2	Ar <sup>3</sup>	Ar4
比較化合物(18)	アリル	アリル	アルキル	アルキル
例示化合物(11)	アリル	アリル	アリル	アリル
例示化合物(15)	アリル	アリル	アリル	アリル
例示化合物(24)		アラル キル	アリル	アリル
例示化合物(31)	アルキ ル	アリル	アリル	アリル

表

2

	rtatte (O)	加二八人林	初期		1000回後		3000回後		3000回一初期	
-	実施例	例示化合物	(V) -V <sub>A</sub>	(lux • sec) E1/2	(V) -V <sub>A</sub>	(lux • sec) E1/2	(V) -V <sub>A</sub>	(lux • sec) E1/2	(γ) ΔV <sub>A</sub>	(lux • sec) ΔE1/2
	2	(11)	1290	2.0	1260	2, 1		<del>-</del> ·		_
	3	(15)	1170	1.9	1160	2, 0		_		_
	4	(18)	1300	2,3	1270	2.5	1210	2.8	90	0.5
.	5	(24)	1210	2.4	1190	2, 5	1150	2.7	60	0.3
	6	(31)	1100	2.4	1080	2. 5	1060	2,6	40	0.2

表 2 から明らかなように、本発明の例示化合物 (1 1)、(15)は比較化合物 (18)に対して感度が良い。 又例示化合物 (24)、例示化合物 (31)は初期感度自体 は比較化合物 (18)と同レベルであるが、繰返し時の感 度の変動は少なく、又帯電電位の変化も少ないことが分 かる。その兆侯は1000回繰返し時でも明らかであるが、3000回まで繰返しを延長するとそれはより明確になる。 比較例(1)

キャリア輸送物質として下記化合物を用いた他は実施 例1と同様にして比較用感光体を作成した。

$$C_2H_5$$
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 

この比較用感光体について実施例1におけると同様に して測定したところ表3の結果を得た。

表

			初期	1	000回後
		(V) -V <sub>A</sub>	(lux • sec) E1/2	(V) -V <sub>A</sub>	(lux • sec) E1/2
Ì	比較例(1)	1240	4.0	1180	5, 2

またこのキャリア輸送物質は相溶性も悪く、塗布後結晶が析出してきた。

## 実施例7

ポリエステルフィルム上にアルミニウムを蒸着した導電性支持体上に、ポリアミド樹脂「A-70」(東レ社製)より成る厚さ0.1μmの中間層を設けた。

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & & & & \\
\hline
 & & & \\
 & & & \\
\hline
 & & & \\
\hline$$

上記構造を有するビスアゾ顔料2gとポリカーボネート樹脂「パンライトL-1250」2gとを1,2-ジクロルエタン90m1に混合し、サンドグラインダにて8時間分散した。この分散液を中間層上に、乾燥後の厚さが $0.2\mu$  mになるように塗布した。

キャリア輸送物質として例示化合物(7)を用いて、 劣化防止剤「IRGANOX 1010」をキャリア輸送物質に対し 2%加え、実施例1と同様にして感光体を作成した。こ の感光体についても実施例1と同様の測定をしたところ 表4の結果を得た。 
 初期
 1000回後

 (V) (lux • sec)
 (V) (lux • sec)

 -V<sub>A</sub> E1/2
 -V<sub>A</sub> E1/2

 実施例 7
 1350
 1.3
 1330
 1.5

表

# 実施例8~12

例示化合物 (7) の代りに下記表5に示す例示化合物を用いた他は、実施例7と同様にして感光体を作成し、測定した。更に同様の測定を3000回繰返して行った。尚、表5の化合物を類型すると以下のようになる。

Ar¹ Ar² Ar³ Ar⁴ 比較化合物(12) アリル アリル アルキル アルキル

Ar¹Ar²Ar³Ar⁴例示化合物(23)アラル アラル アラルキ アラルキ キル キル ル ル例示化合物(30)アルキ アリル アリル アリル

Ar<sup>1</sup> Ar<sup>2</sup> Ar<sup>3</sup> Ar<sup>4</sup> 例示化合物(34) アリル アリル アリル アリル 例示化合物(45) アリル アリル アリル

5

30

表

		初期		1000回後		3000回後		3000回一初期	
実施例	例示化合物	(V) -V <sub>A</sub>	(lux • sec) E1/2	(V) -V <sub>A</sub>	(lux • sec) E1/2	(V) -V <sub>A</sub>	(lux • sec) E1/2	(V) ΔV <sub>A</sub>	(lux · sec) ΔE1/2
8	(12)	1280	1.2	1250	1,4	1200	1.6	80	0.4
9	(23)	1370	1.4	1360	1,5	1345	1.6	35	0.2
10	(30)	1310	1.3	1300	1.4	1285	1.5	35	0.2
11	(34)	1190	1.1	1170	1.2		_		_
12	(45)	1220	1.0	1200	1, 1		<b>-</b> .		_

表5から明らかなように、本発明の例示化合物(34)、(45)は比較化合物(12)に対して感度が良い。 又例示化合物(23)、例示化合物(30)は初期感度自体は比較化合物(12)と同レベルであるが、繰返し時の感度の変動は比較化合物(12)に比して少なく、又帯電電位の変化も少ないことが分かる。その兆侯は1000回繰返

し時でも明らかであるが、3000回まで繰返しを延長する とそれはより明確になる。

## 比較例(2)

キャリア輸送物質として下記化合物を用いた他は実施 例7と同様にして比較用感光体を作成した。

$$C\ell - CH = CH - C\ell$$

この感光体について実施例1におけると同様にして測定をしたところ表6の結果を得た。

表

		初期	1	000回後
(V) (lux • sec) -V <sub>A</sub> E1/2		(lux • sec) E1/2	(V) -V <sub>A</sub>	(lux • sec) E1/2
比較例(2)	1340	2, 9	1260	3,3

比較例(1)と同様、塗布キャリア輸送物質の結晶が 析出してきた。

#### 実施例13

ポリエステルフィルム上にアルミニウムを蒸着した導電性支持体上に、ポリアミド樹脂「CM 8000」 (東レ社 製) よりなる厚さ $0.2\mu$ mの中間層を設けた。

第7図に示す X 線回折スペクトルをもつチタニルフタロシアニン2gとシリコーン樹脂「KR-5240, 15% キシレンーブタノール溶液」(信越化学社製)の20gをイソプロピルアルコール100ml中にサンドミルを用いて分散し、この分散液を中間層の上に乾燥後の厚さが0.2μmになるように塗布した。次いでその上にキャリア輸送物質として例示化合物(46)7gとポリカーボネート「Z-20

0」10gとを1,2-ジクロルエタン80mlに溶解した。乾燥後の膜厚が $20\mu$ mになるようにこの溶液を塗布し、キャリア輸送層を形成した。

この感光体について実施例1におけると同様にして測定をしたところ表7の結果を得た。

<del></del>

		初期	1	000回後
	(V) -V <sub>A</sub>	(lux • sec) E1/2	(V) -V <sub>A</sub>	(lux·sec) E1/2
実施例13	1210	0.9	1190	1.0

# 実施例14

アルミニウムドラム上に、チエレンー酢ビーメタクリル酸共重合樹脂「エルバックス 4260」(三井ディポンケミカル社製)からなる厚さ $0.2\,\mu$  mの中間層を形成した。

本発明のキャリア輸送物質として例示化合物 (41) の  $\lg$ とポリエステル樹脂「バイロン 200」(東洋紡社製)1.5gを1,2-ジクロルエタン10m1に溶解した液を中間層の上に塗布して、乾燥の後、膜厚 $15\,\mu$ mのキャリア輸送層を形成した。

一方、キャリア発生物質として第7図に示すX線回折スペクトルをもつチタニルフタロシアニン1g、バインダ樹脂としてポリカーボネート「パンライトL-1250」(帝人化成社製)3g、分散媒としてモノクロルベンゼン15m1、1,2-ジクロルエタン35m1をボールミルを用いて分散した後、さらに、キャリア輸送物質として例示化合物

(41) をバインダ樹脂に対して75wt%の割合となるように添加した。こうして得られた分散液を先のキャリア輸送層の上に、スプレー塗布法によって塗布して、膜厚 2  $\mu$  mのキャリア発生層を形成した。

こうして得られた感光体を、帯電極性をプラス極性と した他は実施例11と同様にして評価した。

 $V_A = 1330$  (V)

 $E^{1/2}=1.2$ 

(lux · sec)

#### 実施例15

アルミニウムドラム上に、塩化ビニルー酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体「エスレック MF-10」(積水化学社製)からなる厚さ0.1 μmの中間層を形成した。一方、キャリア発生物質としてジブロモアンスアンスロン「モノライトレッド 2Y」1gを、ボールミル粉砕した 20後、ポリカーボネート樹脂「パンライト L-1250」3g、モノクロルベンゼン15ml、1,2ージクロルエタン35mlの液を加えて分散を行った。得られた分散液に、さらに本発明のキャリア輸送物質例示化合物(20)の2gを添加して、先の中間層の上にスプレー塗布法により塗布し乾燥して、厚さ20 μmの感光層を形成した。

こうして得られた感光体を、帯電極性をプラス極性と

32

した他は実施例1と同様にして評価した。

 $V_A = 1370$ 

(V)

 $E^{1/2}=2.7$ 

(lux · sec)

実施例15

アルミニウムドラム上に、塩化ビニルー酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体「エスレック MF-10」(積水化学社製)からなる厚さ $0.12\,\mu$  mの中間層を形成した。一方、キャリア発生物質としてジブロモアンスアンスロン「モノライトレッド 2Y」1gを、ボールミル粉砕した後、ポリカーボネート樹脂「パンライト L-1250」3g、モノクロルベンゼン15g、1,2-ジクロルエタン35gの液を加えて分散を行った。得られた分散液に、さらに本発明のキャリア輸送物質例示化合物(39)の2gを添加して、先の中間層の上にスプレー塗布法により塗布し乾燥して、厚さ $20\,\mu$  mの感光層を形成した。

こうして得られた感光体を、帯電極性をプラス極性と した他は実施例1と同様にして評価した。

 $V_A = 1140 \tag{V}$ 

 $E^{1/2}=2.7$ 

(lux · sec)

## 20 【図面の簡単な説明】

第1~6図は本発明の感光体例の断面図である。第7図は実施例で使用したチタニルフタロシアニンの $Cu-K\alpha$ の線に対するX線回折図である。

1 ……支持体、4 ……感光層

2……キャリア発生層、5……中間層

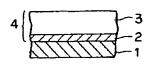
3……キャリア輸送層、8……保護層

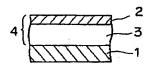
【第1図】

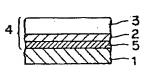
【第2図】

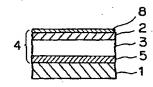
【第3図】

【第4図】



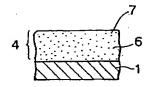


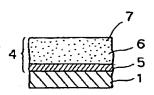




【第5図】

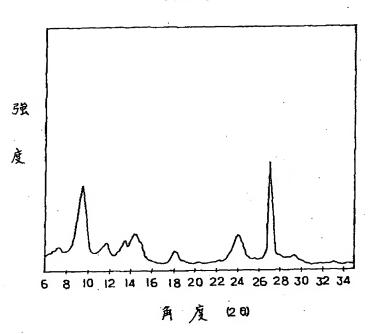
【第6図】





34

【第7図】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭60-196768 (JP, A)

特開 昭63-149652 (JP, A)

特開 昭62-79470 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.6, DB名)

G03G 5/06 313

		,		
		,		
			*	•
	· ·		9	•
				•
9 9 9			*	
				;
			**	
		Jan.	· ·	
•				
	2. Ta			
a top a		•		
			*	<b>v</b> 5
				•
	(+)			100
			ű,	
		353		
		*/	·	
		× 7.	9.	
		97.4		
			,	
			·	
		*/		· -
-50			V	
	- 3		,	
12.	•	· [4]		A 4
				, <del>, , , , , , , , , , , , , , , , , , </del>
*3		•		
	4			
			3	